

## 水のソノルミネッセンス及びその水中溶存物による影響

神崎 幸輔\*      呉 行正\*

### Sonoluminescence of Water and Effect of Dissolved Chemical Compounds in Water on the Sonoluminescence

Kousuke KANZAKI and Xing-Zheng WU

(Received Aug. 31, 1999)

We have performed a fundamental research about sonoluminescence of water. Firstly, effect of dissolved chemical compounds such as inorganic salts, fluorescent dyes, and chlorinated organic solvents in water on the sonoluminescence were studied with a home-made experimental setup. Results shown that the sonoluminescence was enhanced greatly by the chlorinated organic solvents. Secondly, hydrogen peroxide in the water solutions after irradiation of ultrasonic wave was measured with a chemiluminescence method using luminol. Experimental results shown that the amount of hydrogen peroxide was increased in water solutions containing the chlorinated organic solvents after the irradiation. Finally, ion chromatography was used to analyze ultrasonic wave-irradiated water solutions containing chlorinated organic solvents. Experimental results shown the existence of chloride ion in the ultrasonic wave-irradiated water solutions, which is produced by the decomposition of the chlorinated organic solvents.

**Key Words :** Sonoluminescence, Dissolved Chemical Compounds, Hydrogen Peroxide, Chlorinated Organic Solvents

#### 1. 緒言

液体に超音波を照射するとキャビテーションと呼ばれる小さい空洞が多数生成される。このキャビテーションが崩壊する際、断熱圧縮により数百気圧、数千度という特異な状態になる<sup>1)</sup>。そして、

この高いエネルギーをもつキャビティー内部において強い光を発する。この現象はソノルミネッセンス (Sonoluminescence, 超音波発光、以下SLと略す) と言われておりよく知られている。その発光機構はキャビティーの崩壊に伴う黒体放射説<sup>2)</sup>、水から発生するラジカル類の再結合などに伴う化学発光説<sup>3)</sup>などがあるが、詳しくはまだ不明である。我々はこのソノルミネッセンス現象を水分分析に何らかの形で利用できるのではないかと考え、その基礎的な検討を行っている。前回の報告では水のソノルミネッセンスを再現性よく測定できる装置を製作した<sup>4)</sup>。今回、その測定装置を用い、水のソノルミネッセンスに対する水中溶存物の影響を検討した。また、ソノルミネッセンスの機構解明を目指し、ルミノール化学発光 (CL) 法を利用し、水溶液で超音波照射により発生した過酸化水素の測定も行った。超音波照射により発生した過酸化水素の量と水溶液のSL強度との相関関係も検討した。さらに、イオンクロマトグラフィーにより超音波照射した水溶液中のイオン性成分の分析も行った。

## 2. 実験

### 2.1 SL の測定

超音波発光の測定には図 1 の装置を用いた。超音波式ホモジナイザー (VP-15S, 出力 60W, タイテック (株)) を超音波発生源として使用し、内径 1 cm のガラス管をセルとして使用した。セルに水溶液 2.5 ml を添加し、その中にホモジナイザーのマイクロチップをセルに 20mm まで挿入した。セルの下方に光電子増倍管 (PMT) (印加電圧 - 400 V) を置き、水のソノルミネッセンス強度を直接測定した。

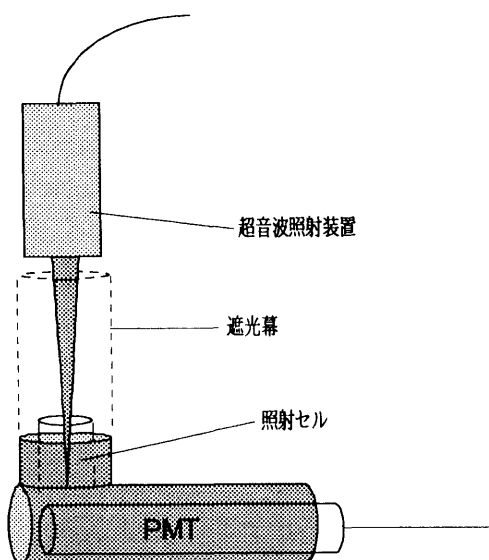


図 1 SL測定装置系

### 2.2 超音波照射後水溶液中の過酸化水素の測定

ルミノール化学発光を利用した過酸化水素の測定装置は図2に示す。ルミノール ( $3 \times 10^{-4} \text{M}$ ) と  $\text{Co(II)}$  ( $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ) 水溶液は流路へポンプにより送液させ混合し、スパイラル状フローセルに流した。超音波で30秒間照射した試料溶液  $20 \mu\text{l}$  をインジェクターで流路中に注入した。化学発光はPMT (印加電圧 - 1000 V) を用いて測定した。ルミノール水溶液及びコバルト水溶液はともに炭酸ナトリウム水溶液 ( $1 \times 10^{-1} \text{M}$ ) で溶解して調整した。

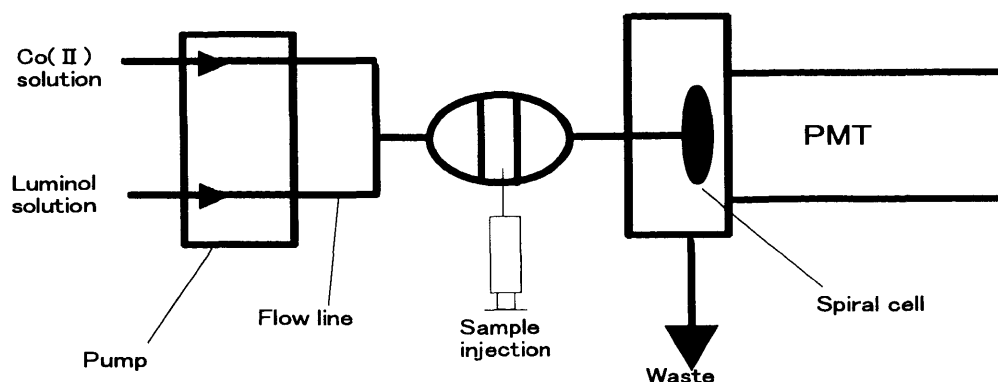


図2 化学発光法による過酸化水素の測定装置

### 2.3 イオンクロマトグラフィーによる塩化物イオンの測定

イオンクロマトグラフ (TOSOH 製) は、カラムオープン (CO-8020) ,デュアルポンプ (CCPS) ,オンラインデガッサ (SD-8022) ,電気伝導度検出器 (CM-8020) ,カラム (TSK-GEL IC-ANION-PW,  $4.6 \text{mmID} \times 50 \text{cm}$ ) で構成された。溶離液は、 $1.3 \text{mM}$  グリコン酸カリウム、 $1.3 \text{mM}$  ホウ砂、 $6.0 \text{mM}$  ホウ酸、 $12\%$  アセトニトリル、 $0.5\%$  グリセリン、 $3\%$   $n$ -ブチルアルコールの混合溶液で、流速は  $1.0 \text{ml/min}$ 、カラム温度は  $40.2^\circ\text{C}$  であった。

### 2.4 試料溶液

試料溶液の調整は次の通りである。有機塩素系溶媒飽和水溶液は水と有機塩素系溶媒を1昼夜飽和させたものであった。金属塩水溶液の濃度は  $10^{-1} \text{M}$ 、 $10^{-3} \text{M}$  であった。色素溶液の濃度は  $10^{-5} \text{M}$  に調整した。すべての試薬は市販の特級試薬であった。水はイオン交換水を蒸留したものであった。

## 3. 実験の結果及び考察

### 3.1 水の SL 及びその SL に対する水中溶存物の影響

図1の装置を用いて得られた水のSL信号の一例を図3に示す。図3中の on 矢印は超音波照射の開始を示す。連続的に超音波を照射すると発光強度が少しずつ減少する。これは、超音波の照射により溶液温度の上昇、水の蒸発などによるものと考えられる。溶液温度の上昇については1分間の照射で約  $10^\circ\text{C}$  の温度上昇があった。

次に、この水のSL信号に対して、水中溶存物の影響を調べた。有機塩素系化合物、金属塩、色素を含有する水溶液のSL信号の測定結果を表1に示す。表1中の値は、水のSL強度を1とした

時の相対値である。

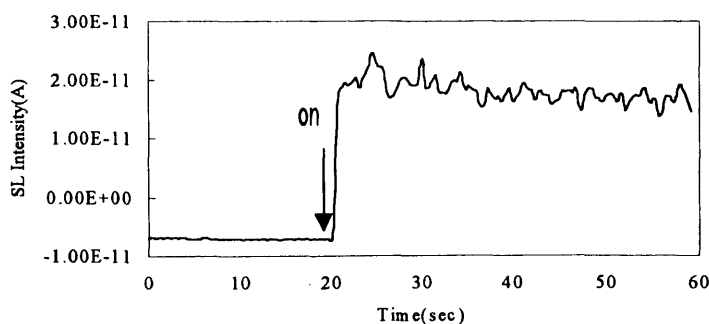


図3 水のSL信号

表1中の発光強度は3回測定した結果の変動範囲を示し、その大きな変動範囲は超音波出力の日々の変動、試料ごとのセル洗浄などに起因する超音波照射点の変動によるものと考えられる。

表1 各種水溶液のSL強度

試料	濃度 (mol/l)	SL 強度
蒸留水		1
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$2.3 \times 10^{-1}$	192~93
CCl <sub>4</sub>	$5.2 \times 10^{-3}$	71.5~54.4
CHCl <sub>3</sub>	$6.9 \times 10^{-2}$	46.0~33.1
CuSO <sub>4</sub>	$10^{-1}$	8.4~5.1
CuSO <sub>4</sub>	$10^{-3}$	9.2~6.2
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$10^{-1}$	5.0~4.2
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$10^{-3}$	5.0~3.5
MgCl <sub>2</sub>	$10^{-1}$	12.1~8.2
MgCl <sub>2</sub>	$10^{-3}$	3.4~1.5
CoCl <sub>2</sub>	$10^{-1}$	14.1~8.1
CoCl <sub>2</sub>	$10^{-3}$	3.7~1.2
NaCl	$10^{-1}$	11~8.5
NaCl	$10^{-3}$	1.8~1.2
ZnS	$10^{-3}$	4.5~1.2
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$10^{-3}$	1.0~0.8
ウラニン	$10^{-5}$	0.7~0.2
ローダミン B	$10^{-5}$	0.9~0.7
メチレンブルー	$10^{-5}$	2.4~1.1

表1から次のようなことが考察できる。無機塩を含有する水溶液では蒸留水のSL強度に比べSL強度が数倍程度増加した。また、MgCl<sub>2</sub>、CoCl<sub>2</sub>、NaCl水溶液では濃度が減少するとSL強度も減

少した。それに対し、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ は濃度に関係なくほぼ同程度の SL 強度になった。ルミノールの超音波化学発光に対して金属イオンが触媒効果を示すことが報告されている<sup>5-6)</sup>。水の SL に対してこれらの無機塩の役割は不明である。また、ウラニン、ローダミン B のような蛍光色素を化学発光系に添加すると化学発光強度が増感することが知られている<sup>7-9)</sup>。そこでこのような蛍光色素を水に添加しその SL に対する増感効果を検討した。結果としてウラニン、ローダミン B を含有する水の SL 強度は減少した。つまり、水の SL に対し蛍光色素による増感効果がないことが分かった。この SL 強度の減少は色素の吸収によるものと考えられる。一方、蛍光を発しない色素メチレンブルーは水の SL に若干の SL 増感があるようである。

また、有機塩素系溶媒、とくにジクロロメタンを含有する水の SL が特に高い値を示すことを明らかにした。さらにジクロロメタンの濃度と SL 強度の関係を検討したところ、表 2 のような結果になった。

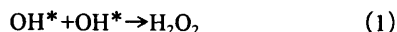
表 2 ジクロロメタンの濃度と SL 強度の関係

濃度 (mol/l)	SL 強度
$2.3 \times 10^{-1}$	86.8
$2.3 \times 10^{-2}$	3.3
$2.3 \times 10^{-3}$	1.5
$2.3 \times 10^{-4}$	1.1
0	1

表 2 から、ジクロロメタンの濃度が小さくなると SL 強度も減少することが分かった。このことから水溶液中のジクロロメタンの濃度は SL 強度から測定できる可能性があることを示唆した。また、有機塩素系溶媒による SL の増感機構はまだ不明である。

### 3.2 超音波照射後水溶液中の過酸化水素の測定

水溶液に超音波を照射すると、水分子が励起し、OH ラジカルを発生し、さらに(1)式のように過酸化水素が発生すると言われている<sup>10)</sup>。



一方、ルミノールを用いる化学発光法は過酸化水素を高感度に測定できることが報告され<sup>11-12)</sup>。そこでこのルミノール CL 法を用い、超音波照射後水溶液中の過酸化水素を定量した。まず、過酸化水素の検量線を作成した(図 4)。図 4 から、本 CL 法は  $10^{-8}\text{M}$  までの過酸化水素を測定できることが分かった。

超音波照射前後水の CL 信号を図 5 に示す。明らかに照射後の発光強度が増加しており過酸化水素濃度の増加を確認できた。なお、超音波照射しない水でも過酸化水素が微量に存在していることを我々の研究室ですでに報告した<sup>11)</sup>。

また、30 秒間超音波を照射した水中の過酸化水素濃度は約  $2 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-8}\text{M}$  であることもわか

った。

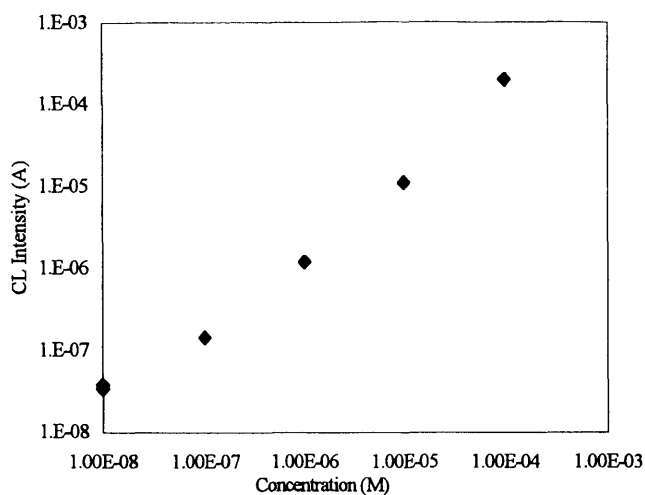


図4 過酸化水素の検量線

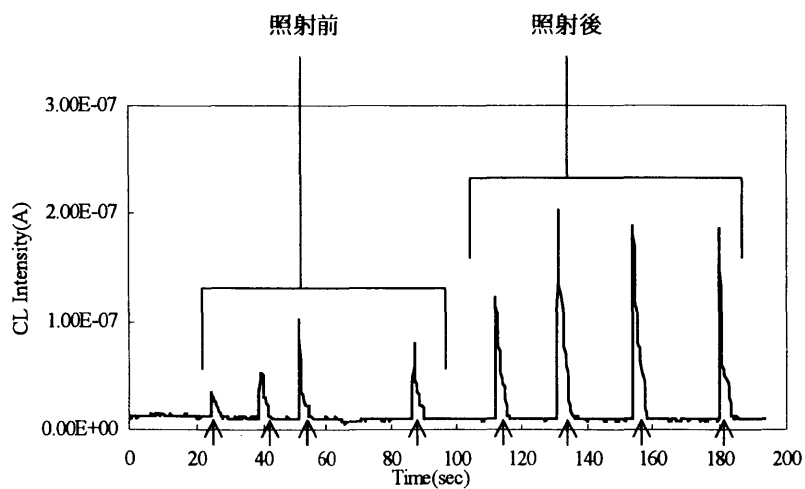


図5 超音波照射前後水の CL 信号

表3は超音波照射前後の各種水溶液のCL強度を示す。表3から分かるように、 $K_3Fe(CN)_6$ 水溶液は超音波照射前にすでに大きなCL強度を示した。これはルミノールのCLに対し $K_3Fe(CN)_6$ が触媒効果があるためで、多量の過酸化水素が発生したわけではない。同様に、 $CuSO_4$ 、 $CoCl_2$ 、 $ZnS$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 水溶液も照射前のCL強度が水のCLより大きかった。また、ローダミンB水溶液も超音波照射前の水と比べてCL強度が大きかった。このCL強度の増加はローダミンBの増感効果によ

るものと考えられる。

表3 超音波照射前後の各種水溶液のCL強度

試料	濃度 (mol/l)	超音波照射前	超音波照射後
蒸留水	-----	1.0	4.0~1.8
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$2.3 \times 10^{-1}$	1.0~0.8	73~53
CCl <sub>4</sub>	$5.2 \times 10^{-3}$	1.0~0.6	9.5~7.8
CHCl <sub>3</sub>	$6.9 \times 10^{-2}$	1.0~0.8	55~29
CuSO <sub>4</sub>	$10^{-1}$	2.1~1.1	2.7~1.5
CuSO <sub>4</sub>	$10^{-3}$	2.6~1.6	4.6~2.7
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$10^{-1}$	415~290	1096~558
K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	$10^{-3}$	727~678	1328~792
MgCl <sub>2</sub>	$10^{-1}$	1.0~0.9	3.3~1.1
MgCl <sub>2</sub>	$10^{-3}$	1.8~1.6	2.5~1.4
CoCl <sub>2</sub>	$10^{-1}$	2.7~2.4	2.5~2.1
CoCl <sub>2</sub>	$10^{-3}$	1.6~1.3	1.4~1.3
NaCl	$10^{-1}$	8.9~5.4	22~4.5
NaCl	$10^{-3}$	1.0~0.9	2.3~1.4
ZnS	$10^{-3}$	7.6~3.2	24~19
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$10^{-3}$	2.4~0.8	22~19
ウラニン	$10^{-5}$	1.0~0.5	6.7~3.4
ローダミン B	$10^{-5}$	4.2~2.8	16~10
メチレンブルー	$10^{-5}$	2.0~1.2	2.9~1.1

注) 蒸留水の照射前のCL強度を1とした。

各種水溶液の濃度とCL強度の関係については、K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>、CuSO<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>水溶液は照射前後ともに $10^{-1}$ Mより $10^{-3}$ Mの方が大きかった。逆にその他の水溶液は $10^{-1}$ Mより $10^{-3}$ Mの方がCL強度が小さかった。

照射前後のCL強度を比較するとCoCl<sub>2</sub>水溶液を除くすべての水溶液が照射後の方が大きかった。これは、CoCl<sub>2</sub>水溶液を除いて、すべての水溶液に超音波照射により過酸化水素が発生していると言える。一方、照射前後の水のCL強度と比較すると、無機塩水溶液が照射後CL強度の増加は表1中のSL強度の増感ほど大きくない。これは無機塩による水のSLの増加が発生した過酸化水素の量と直接的な相関がないことを意味する。一方、有機塩素系溶媒（特にジクロロメタン）を含有する水溶液は超音波照射により、CL強度が大きく増加した。つまり、過酸化水素が多く発生した。これは、有機塩素系溶媒による水のSLの増感が発生した過酸化水素の量と相関があることを意味する。

### 3.3 イオンクロマトグラフによる塩化物イオンの測定

有機塩素系溶媒を含有する水試料に1分間超音波を照射し、照射後の水溶液をイオンクロマトグラフィーで分析した。結果としてCl<sup>-</sup>が確認された。このCl<sup>-</sup>は、超音波照射により、有機塩素系溶媒が分解したことによるものと考えられる。また、測定したCl<sup>-</sup>から1分間の照射でジクロロメタンが約0.1%分解されたことも分かった。このCl<sup>-</sup>の発生はその水のSLに対する増感及び過酸化水素の発生と関連があるか否かは不明であるが、今後検討する予定である。

#### 参考文献：

- 1) Suslick, K.S., et. al., Science, **253**, 1397 (1991).
- 2) Hiller, R.; Putterman, S.J.; Barber, B.P., Phys. Rev. Lett., **69**(8), 1182 (1992).
- 3) Sehgal, C.; Sutherland, R.G.; and Verrall, R.E., J. Phys. Chem., **84**, 388 (1980).
- 4) 神崎 幸輔, 呉 行正, 福井大学工学部研究報告, **47** (1), 1 (1999).
- 5) Komatsu, T.; Ohira, M.; Yamada, M.; Suzuki, S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, 1849 (1986).
- 6) Yamada, M.; Hobo, T.; Suzuki, S., Chem. Lett., 283 (1983).
- 7) Rauhut, M., et. al., Org. Chem., **40**, 330 (1975).
- 8) Scheraman, P.; Holzbecher, J.; Ryan, D., Anal. Chem. Acta., **97**, 21 (1978).
- 9) Wu, X-Z.; Yamada, M.; Hobo, T.; Suzuki, S., Anal. Chem., **61**, 1505 (1989).
- 10) Nagata, Y.; Hirai, K.; Bandow, H.; Maeda, Y.; Environ. Sci. Technol., **30**, 1133 (1996).
- 11) 宇城 裕子: 環境水における過酸化水素の測定とその発生機構, 福井大学工学部材料化学科平成10年度卒業論文(1998).
- 12) David, P.; Paul, J.; Mantoura, R., Anal. Chim. Acta, **121**, 298 (1994).
- 13) 神谷 功著, “化学発光”, 講談社, 1972.